

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10017764 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 01 . 98**

(51) Int. Cl

**C08L 75/08
C08G 18/48
D06M 15/564
D06N 3/14
// B32B 27/40**

(21) Application number: **08188353**

(22) Date of filing: **28 . 06 . 96**

(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI YOSHIO
MURAHASHI TOMOYUKI**

(54) **POLYURETHANE RESIN COMPOSITION FOR
NONPOROUS-TYPE MOISTURE-PERMEABLE
WATERPROOF FABRIC**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subjective composition capable of providing a nonporous-type moisture-permeable water proof fabric excellent in anti-blocking property at a high temperature, slipperiness and processability (anti-curling property) such as property having small shrink deformation in a production of the moisture-permeable waterproof fabric by mixing two kinds of polyurethane resins with an organic solvent.

SOLUTION: The subjective composition comprises (A) a polyurethane resin obtained by reacting (i) a polymer diol containing an oxyethylene group with (ii) an organic diisocyanate and (iii) a chain extender of ethylene glycol and/or 1,4-butyleneglycol, (B) a polyurethane resin obtained by reacting the component (i) with component (ii) and (iv) at least one kind of chain extender selected from 1,2-propylene glycol, 1,3-butyleneglycol, diethyleneglycol and 1,6-hexamethylene glycol and optionally (C) an organic solvent. The solid component ratio of components A to B is preferably (10-90):(90-10).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17764

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 75/08	NGH		C 08 L 75/08	NGH
C 08 G 18/48	NDZ		C 08 G 18/48	NDZ
D 06 M 15/564			D 06 M 15/564	
D 06 N 3/14	101		D 06 N 3/14	101
// B 32 B 27/40			B 32 B 27/40	

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-188353	(71)出願人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日 平成8年(1996)6月28日	(72)発明者 小林 良夫 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 (72)発明者 村橋 智至 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 無孔質膜型透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐熱ブロッキング性ならびに加工性(耐カール性)の良好な透湿防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 オキシエチレン基を10~90重量%含有し、かつ軟化点が160~250°C、100%応力が30~150kg/cm²、および収縮率が0.2~3.0%であるポリウレタン樹脂(A)と、オキシエチレン基を10~90重量%含有し、かつ軟化点が100~200°C、100%応力が20~150kg/cm²、および収縮率が0.1~1.5%であるポリウレタン樹脂ポリウレタン樹脂(B)と、有機溶媒(C)とからなる無孔質膜型透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシエチレン基含有高分子ジオールと、有機ジイソシアネートと、エチレングリコールおよび／または1, 4-ブチレングリコールからなる鎖伸長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂(A)、オキシエチレン基含有高分子ジオールと、有機ジイソシアネートと、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコールおよび1, 6-ヘキサメチレングリコールから選択される少なくとも一種の鎖伸長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂(B)および必要により有機溶媒(C)からなることを特徴とする無孔質膜型透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 ポリウレタン樹脂(A)の熱軟化点が160～250℃、100%応力が30～150kg/cm²および収縮率が0.2～3.0%であり、ポリウレタン樹脂(B)の熱軟化点が100～200℃、100%応力が20～100kg/cm²および収縮率が0.01～1.5%である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 ポリウレタン樹脂(A)およびポリウレタン樹脂(B)のオキシエチレン基含有量がそれぞれ10～80重量%であり、かつ吸湿量がそれぞれ3～50%である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (A)と(B)の重量比(樹脂固形分比)が10～90:90～10になるように混合される請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物に関する。更に詳しくは特に耐熱ブロッキング性、加工性(耐カール性)に優れた無孔質膜型透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、透湿性防水布帛に用いる透湿性材料としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を延伸して多孔質化させたフィルム、ポリウレタン樹脂の湿式成膜フィルムのような微多孔質フィルムを利用するもの

(例えば特開昭59-15825号公報)、親水性を有するポリウレタン樹脂の無孔質フィルムなどが知られている。しかしながら、従来の微多孔質のフィルムでは、汗、汚れ等で目詰まりして透湿性が低下するという問題がある。この様な問題点を解決するものとして、親水性を有するポリウレタン樹脂の無孔質フィルムが提案されており、この無孔質の透湿性ポリウレタン樹脂フィルムは、ポリウレタン樹脂中に親水性セグメントを含有させたものである。また、この親水性を付与する方法として、ポリオール成分にポリオキシエチレングリコールやポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体等を用いることはよく知られている(特公昭5

4-961号、特開平3-203920号公報等)。この、無孔質の透湿性ポリウレタン樹脂フィルムを用いての透湿性防水布帛は乾式法により製造され、一般的構成は、透湿性のポリウレタン樹脂からなる表皮層用樹脂、中間接着層用樹脂および纖維布帛の三層構造からなっている。使用される樹脂は、表皮層としては透湿性の熱可塑性ウレタン樹脂、中間接着層には熱硬化性ウレタン樹脂が多用されている。そして一般的な透湿防水布帛の製造方法としては、離型紙上に表皮層用ウレタン樹脂を塗布乾燥し、次いでこの上に中間接着層用ウレタン樹脂を塗布し纖維布帛と貼り合わせて乾燥を行い、その後離型紙を剥離して透湿性防水布帛を得る方法が多用されている。この透湿性防水布帛の表皮層用ウレタン樹脂の具備すべき性能としては、透湿性、強靭性、表面滑性等に加えて、さらに耐熱ブロッキング性にも優れることが必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この透湿性防水布帛製造においては、前記の樹脂性能以外に表皮層用ウレタン樹脂として特別の性能が要求される。それは表皮層ウレタン樹脂の加工性(耐カール性)である。前記の透湿性防水布帛製造において表皮層用ウレタン樹脂皮膜上に接着層用ウレタン樹脂を重ね塗りし、基布と貼り合わせ、乾燥後離型紙を剥離すると、表皮層用ウレタン樹脂膜が収縮し、製品がカール現象を起こし、得られる透湿性防水布帛の外観を著しく損ない商品価値のないものとなることが多い。上記カール現象は表皮層用ウレタン樹脂皮膜が離型紙から剥離する段階で収縮変形するために起きる現象である。つまり、表皮層用ウレタン樹脂は通常、高分子量活性水素含有化合物と低分子量活性水素含有化合物(鎖伸長剤)およびジイソシアネート化合物からなっており、実質的に線状のポリマーである。構造的には、高分子量活性水素含有化合物に元づくソフトセグメント部分と鎖伸長剤ージイソシアネートに基づくハードセグメント部分からの繰り返しからなっている。そしてハードセグメント間では分子間凝集力が強く働いて、強靭な性能を付与するものである。しかし、この特徴が非収縮性においては逆にマイナスに作用し、これを改善させるためには表皮層用ウレタン樹脂の分子間凝集力を抑制する必要があるが、分子間凝集力を抑制すると、表面滑性、耐熱ブロッキング性などを大幅に低下させ、商品価値を著しく損なうという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐熱ブロッキング性、表面滑性等に優れ、しかも透湿防水布帛製造において収縮変形の少ない加工性(耐カール性)に優れた透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、オキシエチレン基含有高分子ジオールと、有機ジイソシアネートと、エチレングリコールおよび／または

1, 4-ブチレングリコールからなる鎖伸長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂(A)、オキシエチレン基含有高分子ジオールと、有機ジイソシアネートと、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジエチレングリコールおよび1, 6-ヘキサメチレングリコールから選択される少なくとも一種の鎖伸長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂(B)および必要により有機溶媒(C)からなることを特徴とする無孔質膜型透湿性防水布帛用ポリウレタン樹脂組成物である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリウレタン樹脂(A)は、オキシエチレン基含有高分子ジオールと有機ジイソシアネートと特定の鎖伸長剤とからなるポリウレタン樹脂である。上記ポリウレタン樹脂(A)に用いられるオキシエチレン基含有高分子ジオールとしては、例えばポリオキシエチレングリコール(以下PEGと略記)、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合ジオール、ポリオキシエチレンオキシテトラメチレンブロック共重合ジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルプロパンなどの低分子グリコールのエチレンオキシド付加物；分子量1000以下のPEGとジカルボン酸(例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸など)とを反応させて得られる縮合ポリエーテルエステルジオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。好ましくはPEG、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合ジオール、ポリオキシエチレンオキシテトラメチレンブロック共重合ジオールであり、特に好ましくはPEGである。該オキシエチレン基含有高分子ジオール中のオキシエチレン基含有量は通常少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも50重量%である。オキシエチレン基含有高分子ジオールの分子量は通常700～20,000、好ましくは1,000～15,000である。また、透湿性を阻害しない範囲で該ジオールと共に他の高分子ジオールを併用することもできる。

【0006】他の高分子ジオールとしては例えば、ポリエーテルジオール(イ)、ポリエステルジオール(ロ)、ポリカーボネートジオール(ハ)などおよびこれらの混合物が挙げられる。分子量は通常600～5000のものが挙げられる。ポリエーテルジオール(イ)としてはオキシエチレン基を含有しないもの、例えばポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール(以下PTMGと略記)、ポリオキシプロピレンオキシテトラメチレンブロック共重合ジオールなどおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0007】ポリエステルジオール(ロ)としては、低

分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールや、ラクトンの開環重合により得られるポリラクトンジオールなどが挙げられる。上記低分子ジオールとしてはオキシエチレン基含有高分子ジオールの項で述べた低分子グリコールなど挙げられる。分子量1000以下のポリエーテルジオールとしてはポリプロピレングリコール、PTMGなどが挙げられる。ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸など)など、ならびにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ラクトンとしては、例えばε-カプロラクトンが挙げられる。(ロ)の具体例としては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリ2, 2-ジメチルトリメチレンアジペート、ポリ3-メチルペンタメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクトンジオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ポリカーボネートジオール(ハ)としては、例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオールが挙げられる。

【0008】本発明のポリウレタン樹脂(A)に用いられる有機ジイソシアネートとしては例えば芳香族ジイソシアネート[4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記)、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネートなど]、脂肪族ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど)、脂環式ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメターン-4, 4'-ジイソシアネートなど)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる、これらのうち好ましいものは芳香族ジイソシアネートであり、特に好ましいものはMDIである。

【0009】鎖伸長剤としては、エチレングリコール(以下EGと略記)および1, 4-ブタンジオール(以下1, 4-BGと略記)およびこれらの混合物が挙げられ、好ましくはEGである。

【0010】ポリウレタン樹脂(A)の熱軟化点は通常160～250℃、好ましくは180～240℃である。熱軟化点が160未満では耐熱ブロッキング性が乏しくなり、250℃を超えると耐カール性が乏しくなる。100%応力は、通常30～150kg/cm²、好ましくは40～130kg/cm²である。100%応力が30kg/cm²未満では耐熱ブロッキング性が乏しきなり、150kg/cm²を超えると耐カール性が乏しくなる。収縮率は通常0.2～3.0%、好ましくは0.3～2.5%である。収縮率が0.2が未満では耐熱ブロッキング性が乏しくなり、3.0%を超えると耐カール性が乏しくなる。

【0011】本発明で用いる収縮率とは、①ポリウレタ

ン樹脂の樹脂濃度が20重量%になるようにジメチルホルムアミド（以下DMFと略記）で調整した樹脂溶液を、離型紙上に0.5mm厚みに塗布、乾燥した後、20℃, 50%・RHの雰囲気中で3時間放冷する。②得られた塗膜を離型紙に着いた状態で塗膜上に10cmの長さの標線を引き、次に離型紙から塗膜を剥がし、標線間の長さ（L）を測定し、下記式を用いて算出した値である。

$$\text{収縮率} (\%) = (10 - L) \times 100 / 10$$

【0012】また、ポリウレタン樹脂（A）中のポリオキシエチレン基含量は通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%である。10重量%未満では透湿性が乏しく、80重量%を超えると得られる樹脂皮膜の強度が弱くなり実用できない。吸湿量は通常3～50重量%、好ましく5～40重量%である。吸湿量が3重量%未満では透湿性が乏しく、50重量%を超えると耐水性が乏しくなる。

【0013】上記吸湿量とは、①ポリウレタン樹脂の樹脂濃度が25重量%になるようにDMFで調整した樹脂溶液をガラス板上に1.0mm厚みに塗布、乾燥した後、ガラス板から塗膜を剥がす。②得られた厚さ100～200μの塗膜7cm×10cmを20℃, 50%・RHの雰囲気に1時間放置した後、塗膜の重量（W1）を測定し、次に、25℃, 90%・RHの恒温恒湿器の中で3時間放置した後、塗膜の重量（W2）を測定し、下記式を用いて算出される値である。

$$\text{吸湿量} (\%) = (W2 - W1) \times 100 / W1$$

【0014】本発明におけるポリウレタン樹脂（B）はオキシエチレン基含有高分子ジオールと有機ジイソシアネートと特定の鎖伸長剤とからなるポリウレタン樹脂である。上記ポリウレタン樹脂（B）に用いられるオキシエチレン基含有高分子ジオールとしては、前記ポリウレタン樹脂（A）に用いられるオキシエチレン基含有高分子ジオールの項で例示したものと同様のものが挙げられる。また、透湿性を阻害しない範囲で他の高分子ジオールを併用することも可能である。

【0015】該他の高分子ジオールとしては前記ポリウレタン樹脂（A）に用いられる他の高分子ジオールの項で例示したものと同様のものが挙げられる。本発明におけるポリウレタン樹脂（B）に用いられる有機ジイソシアネートとしては、前記ポリウレタン樹脂（A）に用いられる有機ジイソシアネートの項で例示したものと同様のものが挙げられる。本発明のポリウレタン樹脂（B）に用いられる鎖伸長剤としては1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール（以下DEGと略記）、1,6-ヘキサメチレングリコール（以下1,6-HGと略記）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはDEG、1,6-HGおよびこれらの併用である。

【0016】ポリウレタン樹脂（B）は、熱軟化点が通

常100～200℃、好ましくは120～180℃である。熱軟化点が100未満では耐熱ブロッキング性が乏しくなり、200℃を超えると耐カール性が乏しくなる。100%応力は、通常20～100kg/cm²、好ましくは30～80kg/cm²である。収縮率は通常0.01～1.5%、好ましくは0.05～1.3%である。収縮率が0.01%未満では耐熱ブロッキング性が乏しく、1.5%を超えると耐カール性が乏しくなる。

10 【0017】ポリウレタン樹脂（B）中のポリオキシエチレン基含量は通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%である。10%未満では透湿性が乏しくなり、80重量%を超えると得られる塗膜の強度が弱く実用できない。吸湿量は通常3～50重量%、好ましく5～40重量%である。吸湿量が3重量%未満では透湿性が乏しくなり、50重量%を超えると耐水性が低下する。

【0018】本発明における有機溶媒（C）としては、例えアミド系溶媒【DMF、ジメチルアセトアミドなど】、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシドなど）、ケトン系溶媒【メチルエチルケトンなど】、芳香族系溶媒（トルエン、キシレンなど）、エーテル系溶媒（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはアミド系溶媒、ケトン系溶媒、芳香族系溶媒およびこれらの2種以上の混合物である。

【0019】本発明で用いられるポリウレタン樹脂（A）およびポリウレタン樹脂（B）において、有機ジイソシアネートとオキシエチレン基含有高分子ジオールおよび鎖伸長剤との割合（NCO:OH当量比）は、通常（0.95～1.05）:1、好ましくは実質的に1:1である。NCO/OH当量比が上記範囲外の場合にはポリウレタン樹脂の分子量が高分子量にならず、実用的に有用な物性を有するポリウレタン樹脂を製造することが困難となる。ポリウレタン樹脂（A）およびポリウレタン樹脂（B）の分子量はそれぞれ数平均分子量で、通常10,000～300,000、好ましくは20,000～200,000である。

40 【0020】ポリウレタン樹脂（A）および（B）は通常の方法で製造でき、例え有機ジイソシアネートと高分子ジオールと鎖伸長剤とを同時に反応させるワンショット法、有機ジイソシアネートと高分子ジオールとを先に反応させた後、鎖伸長剤を続けて反応させるプレポリマー法などが挙げられる。製造はイソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下または不存在下で行うことができる。溶媒の存在下で行う場合の適当な溶媒としては前記有機溶媒（C）の項で例示したものが挙げられる。

【0021】ポリウレタン樹脂（A）および（B）の製造に際し、反応温度はポリウレタン化反応に通常採用さ

れる温度と同じで良く、溶媒を使用する場合は通常20～100℃、無溶媒の場合は通常20～220℃である。

【0022】反応を促進させるため、ポリウレタン反応に通常使用される触媒〔例えばアミン系触媒（トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなど）、錫系触媒（ジブチルチジラウレートなど）〕を必要により使用することができる。

【0023】また、必要により重合停止剤〔例えば1価アルコール（エタノール、ブタノールなど）、1価アミン（メチルアミン、ブチルアミンなど）など〕を用いることもできる。

【0024】ポリウレタン樹脂の製造は通常当該業界において採用されている製造装置で行うことができる。また溶媒を使用しない場合はニーダーやエクストルーダーなどの製造装置を用いることができる。このようにして製造されるポリウレタン樹脂としては30重量%（固形分）DMF溶液として測定した溶液粘度が通常10～10000ポイズ／20℃であり、実用上好ましいのは100～2000ポイズ／20℃である。

【0025】ポリウレタン樹脂（A）とポリウレタン樹脂（B）の混合比は樹脂固形分として重量比で通常10～90：90～10、好ましくは20～80：80～20、更に好ましくは30～70：70～30である。ポリウレタン樹脂（A）の比率が10未満では耐熱ブロッキング性が乏しくなり、90を超えると耐カール性が低下する。

【0026】有機溶媒（C）の量は、ポリウレタン樹脂（A）、ポリウレタン樹脂（B）および有機溶媒（C）からなる樹脂組成物溶液の樹脂固形分濃度が通常5～50重量%、好ましくは10～40重量%となる量である。

【0027】本発明の樹脂組成物中には、必要により耐候性、耐熱劣化等の向上のための各種安定剤や多官能イソシアネート化合物等の架橋剤、着色剤、無機充填剤、有機改質剤、その他の添加剤等を含有させることができる。

【0028】本発明の組成物は通常の攪拌だけによる混合でもよいし、混合装置（ボールミル、ニーダー、サンドグラスター、ロールミルなど）を用いて混合することによって得ることもできる。

【0029】本発明により得られるポリウレタン樹脂組成物を用いた透湿性防水布帛の製造法は通常の方法でよい、離型紙に樹脂被膜を形成させた後、接着剤を塗布し、纖維布帛と貼合わせ、乾燥後、離型紙より剥す転写コーティング方法や、纖維布帛に直接コーティングし、乾燥させる直接コーティング方法などがある。

【0030】また、前記纖維布帛としては、例えば天然纖維、合成纖維の全てを使用できる。具体例としては木綿、スフ、ポリエステル、ナイロン、アクリルおよびこ

れらの2種以上の混紡であってもよい。また形態は織物、編物、不織布、起毛布などが挙げられる。また纖維布帛の片面にポリウレタン樹脂の多孔質膜を有する積層基材であってもよい。またこれらの纖維布帛はシリコン樹脂、弗素樹脂などではつ水処理されていてもよい。

【0031】ポリウレタン樹脂組成物を塗布したポリウレタン樹脂膜の膜厚は樹脂固形分として通常1～200μm、好ましくは5～100μmである。

【0032】

10 【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例および比較例中の部は重量部、%は重量%を表す。

【0033】試験例中の熱軟化点、100%応力、収縮率、耐カール性、吸湿量、耐熱ブロッキング性、および透湿度の評価は次の方法に従って行った。

(1) 热軟化点

①試験用塗膜の作成

樹脂濃度が25%になるようにDMFで調整した樹脂溶液を室温で20時間放置し、脱泡する。次に、ガラス板20 上に1.0mm厚みに塗布し、70℃の循風乾燥機で3時間乾燥し、更に60℃の減圧乾燥機で3時間乾燥した後、ガラス板から塗膜を剥がす。

②熱軟化点の測定

①で得られた塗膜について、熱機械分析装置〔（株）リガク社製TMA 8140〕を用いて熱軟化点を測定した。

【0034】(2) 100%応力

①試験用塗膜の作成

(1) -①で得られた塗膜を使用した。

30 ②100%応力の測定

JISK-6301・3号ダンベルで打ち抜いた試験片を島津製作所製オートグラフAGS-500Dを使って引っ張り速度500mm/分で室温で測定した。

【0035】(3) 収縮率および耐カール性

①試験用塗膜の作成

樹脂濃度が20%になるようにDMFで調整した樹脂溶液を室温で20時間放置し、脱泡する。次に、離型紙上に0.5mm厚みに塗布し、70℃の循風乾燥機で3時間乾燥した後、20℃、50%・RHの雰囲気中で3時間放冷した。

②収縮率の測定

離型紙に着いた状態で塗膜上に10cmの長さの標線を引く、次に離型紙から塗膜を剥がし、標線間の長さ(L)を測定し、下記式を用いて収縮率を算出した。

$$\text{収縮率} (\%) = (10 - L) \times 100 / 10$$

③耐カール性の判定

上記で算出した収縮率を下記基準で耐カール性の判定をした。

〈判定基準〉

50 ○ ○ : 収縮率が0.4%未満のもの

△～○：収縮率が0.4～0.7%未満のもの
 △：収縮率が0.7～1.0%未満のもの
 ×～△：収縮率が1.0～1.5%未満のもの
 ×：収縮率が1.5%以上のもの

【0036】(4) 吸湿量

①試験用塗膜の作成

前記(1)～①で得られた塗膜を使用した。

②吸湿量の測定

7cm×10cmの塗膜を20℃, 50%・RHの恒温恒湿器中に1時間放置した後、塗膜の重量(W1)を測定し、次に、25℃, 90%・RHの恒温恒湿器の中で3時間放置した後、塗膜の重量(W2)を測定し、下記式を用いて吸湿量を算出した。

$$\text{吸湿量} (\%) = (W2 - W1) \times 100 / W1$$

【0037】(5) 耐熱プロッキング性

①試験用塗膜の作成

前記(3)～①で得られた塗膜を使用した。

②耐熱プロッキング性の測定

5cm×5cmの塗膜を面/面で重ね合わせ、3kg/5cm×5cmの荷重を載せ、100℃の乾燥機に2時間放置した後、室温で2時間放冷する。次に、重ね合わせた塗膜を剥がし、下記基準で判定した。

〈判定基準〉

- ：抵抗なく剥がれ、塗膜に損傷がないもの
- △～○：剥がすのに抵抗があったが、塗膜に損傷がないもの
- △：剥がすのに抵抗があり、塗膜に多少の損傷があるもの
- ×～△：剥がすのに抵抗があり、塗膜に多大の損傷があるもの
- ×：塗膜が剥がれなかつたもの

【0038】6) 透湿度

①試験用塗膜の作成および透湿度の測定

樹脂濃度が15%になるようにDMFで調整した樹脂溶液を室温で20時間放置し、脱泡する。次に、離型紙上に0.1mm厚みに塗布し、100℃の循風乾燥機で1時間乾燥した後、20℃, 50%・RHの雰囲気中で3時間放冷し、塗膜を離型紙から剥がす。得られる塗膜の厚みは約15μである。

②透湿度

JIS-Z0208(条件B)に準じて透湿度を測定した。

【0039】以下の方法でポリウレタン樹脂(A1)および(A2)、ポリウレタン樹脂(B1)および(B2)、およびポリウレタン樹脂(C1)を製造した。

【0040】製造例1 [ポリウレタン樹脂(A1)の製造]

攪拌機および温度計を備えた四つロフラスコに、数平均分子量2000のPEG165.5g、EG22.6g、MDI111.9gおよびDMF700gを仕込

み、乾燥室素雰囲気下で70℃で10時間反応させて樹脂濃度30%、粘度200ポイズ(20℃)のポリウレタン樹脂(A1)溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂(A1)のオキシエチレン基(OE基と略記)含量は55%である。

【0041】製造例2 [ポリウレタン樹脂(A2)の製造]

製造例1と同様の反応容器に、数平均分子量4000のPEG103.2g、数平均分子量2000のPTMG44.2g、1,4-BG37.2g、MDI115.4gおよびDMF700gを仕込み、ポリウレタン樹脂(A1)と同様の方法で反応させて樹脂濃度30%、粘度300ポイズ(20℃)のポリウレタン樹脂(A2)溶液を得た。このポリウレタン樹脂(A2)のOE基含量は34%である。

【0042】製造例3 [ポリウレタン樹脂(B1)の製造]

製造例1と同様の反応容器に、数平均分子量が2000のPEG138.3g、1,6-HG46.3g、MDI115.4gおよびDMF700gを仕込み、ポリウレタン樹脂(A1)と同様の方法で反応させて樹脂濃度30%、粘度500ポイズ(20℃)のポリウレタン樹脂(B1)溶液を得た。このポリウレタン樹脂(B1)のOE基含量は46%である。

【0043】製造例4 [ポリウレタン樹脂(B2)の製造]

製造例1と同様の反応容器に、数平均分子量6000のPEG106.2g、数平均分子量2000のPTMG45.5g、DEG41.1g、MDI107.2gおよびDMF700gを仕込み、ポリウレタン樹脂(A1)と同様の方法で反応させて樹脂濃度30%、粘度300ポイズ(20℃)のポリウレタン樹脂(B2)溶液を得た。このポリウレタン樹脂(B2)のOE基含量は35%である。

【0044】製造例5 [ポリウレタン樹脂(C1)の製造]

製造例1と同様の反応容器に、数平均分子量2000のPTMG201.1g、EG14.7g、MDI84.2gおよびDMF700gを仕込み、ポリウレタン樹脂(A1)と同様の方法で反応させて樹脂濃度30%、粘度200ポイズ(20℃)のポリウレタン樹脂(C1)溶液を得た。

【0045】実施例1～4、比較例1～5

ポリウレタン樹脂(A1)、(A2)、(B1)、(B2)および(C1)の各溶液を使用して、表1に示す組成の溶液を調整した。

【0046】

【表1】

実施例 1 (A 1) 溶液	40 部
(B 1) 溶液	60 部
実施例 2 (A 2) 溶液	50 部
(B 2) 溶液	50 部
実施例 3 (A 1) 溶液	40 部
(B 2) 溶液	60 部
実施例 4 (A 2) 溶液	45 部
(B 1) 溶液	55 部
比較例 1 (A 1) 溶液	100 部
比較例 2 (A 2) 溶液	100 部
比較例 3 (B 1) 溶液	100 部
比較例 4 (B 2) 溶液	100 部
比較例 5 (C 1) 溶液	100 部

【0047】性能試験例

*

	热軟化点 100 % 収縮率 耐カール 吸湿量	(℃) 应力 (%) 性 (%)			
実施例 1	218	57	0.4	○	13.2
実施例 2	184	68	0.3	○	9.9
実施例 3	195	56	0.2	○	12.2
実施例 4	188	72	0.3	○	9.8
比較例 1	222	61	1.6	×	14.0
比較例 2	195	88	1.4	×～△	8.2
比較例 3	155	65	0.4	△～○	12.1
比較例 4	162	55	0.2	○	11.3
比較例 5	230	58	2.0	×	0.1

【0049】

【表3】

* 表1の各調製溶液を用いて、試験用塗膜を作成し、熱軟化点、100%応力、収縮率、耐カール性、吸湿量、耐熱ブロッキング性および透湿度の評価を行ったした。熱軟化点、100%応力、収縮率、耐カール性および吸湿量の評価結果を表2に、耐熱ブロッキング性および透湿度の評価結果を表3に示す。

【0048】

【表2】

	耐熱 プロッキング性 (g/m ² · 24hr)	透湿度	
実施例 1	○	10,500	
実施例 2	○	8,100	
実施例 3	○	9,500	
実施例 4	○	8,400	
比較例 1	○	10,800	
比較例 2	○	7,200	
比較例 3	×～△	9,700	
比較例 4	×	8,800	
比較例 5	○	1,200	

【0050】表2および表3から明らかなように、異なる鎖伸長剤を用いて得られる物性の異なる2種のポリウ*

* レタン樹脂を組み合わせて用いた実施例1～4は耐カール性および耐熱プロッキング性が良好であり、また、透湿度も高い水準にある。これに対して単独のポリウレタン樹脂を用いた比較例1、2および5は耐カール性が不良、比較例3および4は耐熱プロッキング性が不良であり、また、比較例5は透湿度が低い水準である。

【0051】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いて得られる透湿性無孔質膜は、従来の透湿性無孔質塗に比べ、とくに10 加工性（耐カール性）および耐熱プロッキング性が著しく向上する。また、本発明の樹脂組成物から得られる塗膜は風合いが柔らかく、良好な透湿性を示す。上記効果を奏すことから本発明の樹脂組成物は、衣料用、傘用、帆布用、テント用等の透湿性防水布帛用樹脂組成物として有用である。